Ueber Oxyphosphazoverbindungen der aromatischen Reihe.

Gekrönte Preisschrift.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Bernhard von Gaza

aus Greifswald.

ACAD. LUGD BAT BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Einleitung.

Organische Stickstoff-Phosphorverbindungen, deren einfachste Formeln empirisch denen der Diazobenzolverbindungen analog sind, werden von A. Michaelis Phosphazoverbindungen genannt.

Enthalten diese Verbindungen statt des P das Radikal — P : O, so gelangt man zu den Oxyphosphazoverbindungen von der allgemeinen Formel:

$$R(PO)NR.$$

Es sei mir gestattet, zunächst auf die Literatur einzugehen und den organischen Phosphorverbindungen im allgemeinen etwas näher zu treten.

Thénard hatte bereits im Jahre 1846 ein Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den methylierten zweifach Phosphorwasserstoff entdeckt.

$$(CH_3)_2P — P(CH_3)_2.$$

Bei der Darstellung der tertiären Phosphine fanden später A. Cahours und A. W. Hofmann ein allgemeines Verfahren, das auf der Einwirkung von Zinkalkyl auf Phosphortrichlorid beruht. Ferner wurden von A. W. Hofmann die primären und sekundären Phosphine dargestellt. Er erhielt dieselben ebenso wie die aliphatisch aromatischen

Benzylderivate durch Einwirkung von Alkyljodid beziehungsweise Benzylchlorid auf Phosphoniumjodid und Zinkoxyd.

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(C_6H_5CH_2).H_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Das Ausgangsmaterial für die Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe, bei denen also der Phosphor an den Benzolrest gebunden ist, wurde das im Jahre 1873 von A. Michaelis dargestellte Phosphenylchlorid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5PCl_2$$ [1]

dessen Darstellung im experimentellen Teile dieser Arbeit auch von mir genau beschrieben ist. Die Darstellung, die darauf beruht, Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein erhitztes Rohr zu leiten, ist jedoch für Homologe des Benzols wie z. B. Toluol, Xylol und andere nicht anwendbar, da nach diesem Verfahren Kondensation in der Seitenkette stattfindet und so z. B. Derivate wie Dibenzyl, Stilben und andere entstehen würden.

Jedoch lassen sich nach dem Verfahren von Friedel und Crafts, durch Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid, die Chlorphosphine der Homologen leicht herstellen. Ein anderes Verfahren beruht auf der Einwirkung von Quecksilberdiaryl auf Phosphortrichlorid, wobei eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattfindet:

$$PCl_3 + Hg\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{matrix} = PCl_2(C_6H_4CH_3)_2 + HgCl.C_6H_4CH_3$$

1) Annal. 181, 280.

In dieser Weise lassen sich auch die nächsthöheren Homologen darstellen. Von diesen wurde das p-Tolylchlorphosphin von A. Michaelis und Panek[1] genau untersucht. Einige Derivate desselben werden auch in dieser Arbeit benutzt.

Das 1, 3, 5-Xylylphosphorchlorür[2] und die entsprechende 1,3,2-Verbindung[3] wurden von Weller dargestellt:

$$(CH_3)_2 C_6 H_3 P Cl_2.$$

Rothe[4] liess Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Pseudokumol einwirken und erhielt so das Pseudokumylchlorphosphin

$$C_6 H_2 (CH_3)_3 P Cl_2.$$

Hecker,[5] erhielt das Mesitylchlorphosphin, O. Meyer[6] das Kumylchlorphosphin durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Mesitylen resp. Kumol.

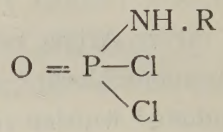
Von all diesen Verbindungen sind zahlreiche Derivate dargestellt worden.

Phosphorderivate stickstoffhaltiger aromatischer Verbindungen, die sich vom Phosphoroxychlorid und von Phosphortrichlorid ableiten, sind schon seit längerer Zeit bekannt, so z. B. das Anilid der Orthophosphorsäure und solche der phosphorigen Säure. Neuerdings ist die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine speziell auf Anilin von A. Michaelis und seinen Schülern genau

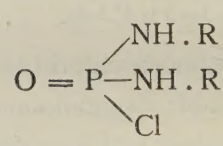
1) Annal. 212, 203.
2) Berichte 20, 718.
3) Berichte 21, 1794.
4) Inaug.-Diss., Rostock 1892.
5) Inaug.-Diss., Rostock 1893.
6) Inaug.-Diss., Rostock 1893.

untersucht. Sie erhielten so Körper, die als N-Oxychlorphosphine und N-Phosphinoxyde bezeichnet wurden.

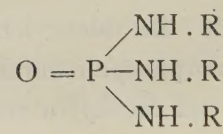
Die allgemeinen Formeln dieser Verbindung sind:

1) 

Primäre N-Oxychlorphosphine.

2) 

Sekundäre N-Oxychlorphosphine.

3) 

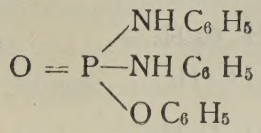
Tertiäre Phosphinoxyde.

1) Das primäre N-Oxychlorphosphin des Anilins erhielten A. Michaelis und Schulze[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes salzsaures Anilin, unter Zusatz von Benzol als Verteilungsmittel. Dasselbe stellt einen schön kristallisierten Körper dar, den v. Soden und Rudert mit dem freien Anilin nicht erhalten konnten, da die Einwirkung eine zu heftige war.

2) Das sekundäre N-Oxychlorphosphin des Anilins wird mit guter Ausbeute am vorteilhaftesten nach der Methode von Silberstein[2] dargestellt und

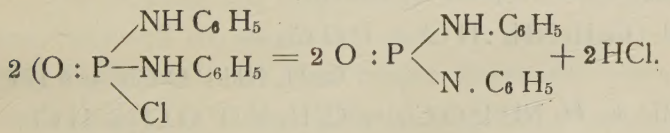
1) Berichte 26, 2937.
2) Inaug.-Diss, Rostock 1896.

zwar aus 2 Molekülen salzsaurem Anilin und 1 Molekül Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Xylol als Verteilungsmittel. Dieses Gemisch erhitzt man 40 Stunden im Ölbade auf 150° und erhält so das sekundäre N-Oxychlorphosphin vom Schmelzpunkte 174°, dessen Phenylester von der Formel



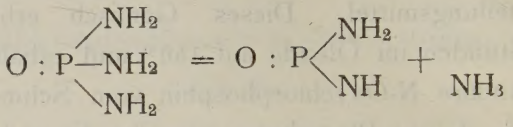
sich leicht herstellen lässt und hier noch angeführt sei.

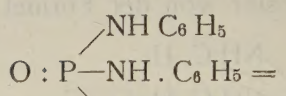
3) Das tertiäre Phosphinoxyd des Anilins wurde von H. Schiff erhalten und von A. Michaelis und von Soden genau beschrieben. Es bildet sich sehr leicht durch Einwirkung von 6 Molekülen freiem Anilin auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid. Silberstein zeigte nun, dass sich bei weiterem stärkerem Erhitzen des Gemisches von 2 Mol. salzsaurem Anilin und 1 Mol. Phosphoroxychlorid aus dem bei 150° sich bildenden sekundären N-Oxychlorphosphin unter erneuter heftiger Salzsäureentwickelung ein Körper bildet, den er als Oxyphosphazobenzolanilid bezeichnet.

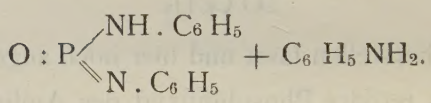


Ebenso bewies er, dass das tertiäre Phosphinoxyd, das Trianilin-N-Phosphinoxyd, unter Abspaltung von Anilin in Oxyphosphazobenzolanilid übergeht und sich analog verhält dem von Schiff und später von G. Wurtz dargestellten Phosphorsäuretrianilid,

das Ammoniak abspaltet und in das Gerhardsche Phosphamid übergeht:







Auf analoge Weise müsste man aus dem primären N-Oxychlorphosphin durch Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure Oxyphosphazobenzolchlorid $C_6H_5N{-}POCl$ erhalten; diese Verbindung, deren Darstellung Schulze nicht gelungen war, erhielt Nathansohn[1] durch allmähliches Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit salzsaurem Anilin bis auf 200°. Nathansohn spricht die Vermutung aus, dass der Mechanismus der Reaktion in zwei Phasen verläuft, bei denen das primäre N-Oxychlorphosphin als Zwischenprodukt auftritt.

I. $C_6H_5NH_2 . HCl + POCl_3 =$

$C_6H_5NHPOCl_2 + 2\,HCl.$

II. $C_6H_5NHPOCl_2 = C_6H_5N:POCl + HCl.$

Eine dem Oxyphosphazobenzolanilid analoge Verbindung hatte vor Silberstein bereits Otto[2] erhalten durch Abspaltung von Salzsäure aus dem

1) Inaug.-Diss., Rostock 1898.
2) Berichte 28, 619.

Di-p-chloranilin-N-oxychlorphosphin woraus das Oxyphosphazoparachlorbenzolanilid entstand von der Formel

$$C_6H_4ClNH \diagdown P:O$$
$$C_6H_4ClN \diagup$$

Das Oxyphosphazoparachlorbenzolanilid bildet weisse Nadeln und ist eine sehr beständige Verbindung von hohem Schmelzpunkt (es ist analog dem Diazoamidobenzol zusammengesetzt).

Oxyphosphazoverbindungen des Mesidins und Pseudokumidins erhielt Höfker[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das salzsaure Salz des betreffendes Amins.

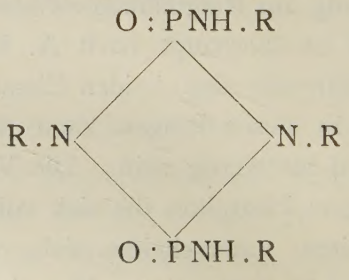
Grundlegend für die genaue Kenntnis der Oxyphazoverbindungen wurde die erwähnte Arbeit von Silberstein. Silberstein nahm an, dass diese Verbindungen doppelte Molekulargrösse besässen. Auch Kärsten hatte schon im Jahre 1895 die Vermutung ausgesprochen, dass die von ihm dargestellten Sulfophosphazoverbindungen doppelte Molekulargrösse besässen und ringförmige Verbindungen darstellten.

Die Neigung zur Ringbildung zwischen Phosphor und Stickstoff ist überhaupt nach A. Michaelis eine Eigenschaft, die den beiden Elementen eigentümlich ist. In diesen Ringen kann der Phosphor dreiwertig und fünfwertig sein. Die Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor, die sich vom Phosphortrichlorid ableiten, unterscheiden sich von den Verbindungen, welche fünfwertigen Phosphor enthalten,

1) Inaug.-Diss., Rostock 1895.

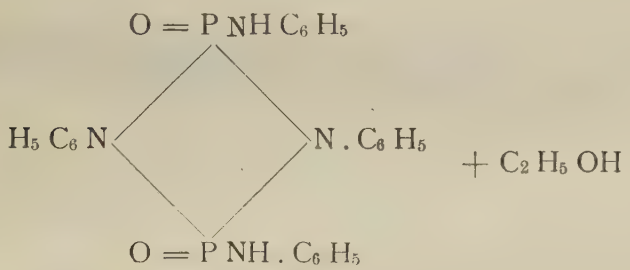
hauptsächlich dadurch, dass sie leichter zersetzbar sind und zwar so, dass sie leicht in phosphorige Säure, das Amin und Salzsäure zerfallen. Die Ringe, welche fünfwertigen Phosphor enthalten, sind dagegen viel beständiger. Durch Einwirkung einiger Körper wird zwar der Ringschluss gelöst, doch es erfolgt dann keine so weitgehende Zersetzung wie bei den Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor, sondern es entstehen immer noch den entsprechenden Verbindungen nahestehende hochmolekulare Verbindungen.

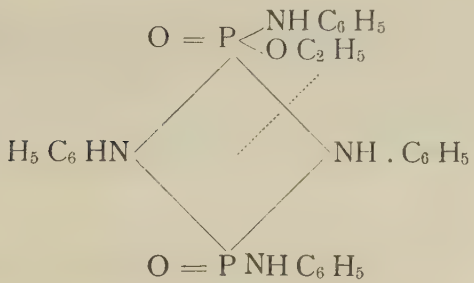
Zur genaueren Feststellung der doppelten Molekulargrösse und ringförmigen Struktur benutzten A. Michaelis und Silberstein das Oxyphosphazobenzolanilid. Schon der überaus hohe Schmelzpunkt dieser Verbindungen (357 °) und ihre Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln liessen die Vermutung naheliegen, dass den Oxyphosphazoverbindungen eine doppelte oder mehrfache Molekulargrösse zukäme. Silberstein entschied sich für Annahme der doppelten Molekulargrösse, indem er einen viergliedrigen Ring, durch zwei N- und zwei P-Atome gebildet, zugrunde legte.



Da bei den Oxyphosphazoverbindungen von Silberstein infolge ihrer Schwerlöslichkeit sich

eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführen liess, wie dieselbe etwas später Nathansohn mit dem Oxyphosphazobenzolchlorid gelang, so müssen Aufspaltungsprodukte als Anhaltspunkte dienen. So erhielt Silberstein bei der Einwirkung von Äthylalkohol und von Phenol auf das Oxyphosphazobenzolanilid Verbindungen, bei denen ein Ringschluss gelöst und die zwei frei gewordenen Affinitäten einerseits durch H, andererseits durch den Rest ($O . C_2 H_5$) abgesättigt waren:

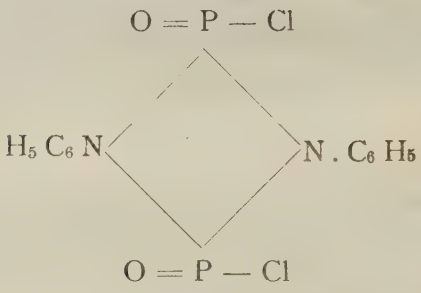




Auch Securius glaubte infolge einiger Äthyl- und Phenylderivate der höheren Homologen des Oxyphosphazobenzolanilids die doppelte Molekulargrösse annehmen zu dürfen.

Ein sicherer Beweis gelang jedoch, wie bereits erwähnt, Nathansohn durch Molekulargewichts-

bestimmung des Oxyphosphazobenzolchlorids. Diese Verbindung gestattete, da sie im Gegensatze zu dem Oxyphosphazobenzolanilid von Silberstein, in Eisessig ziemlich leicht löslich sich erwies, eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Die erhaltenen Werte zeigten unzweifelhaft, dass die Formel der Oxyphosphazoverbindungen verdoppelt werden muss.



Oxyphosphazobenzolchlorid.

Durch Einwirkung von primären Aminen auf Phosphorsulfochlorid entstehen, analog der Einwirkung von primären Aminen auf Phosphoroxychlorid, Sulfophosphazoverbindungen, von denen zwei besonders interessieren:

1) $C_6H_5 : NPSCl.$

Sulfophosphazobenzolchlorid.

2) $C_6H_5NPSNC_6H_5.$

Sulfophosphazobenzolanilid.

Die Sulfophosphazoverbindungen wurden zuerst von Kärsten[1] dargestellt und von Böhme

1) Ber. 28, 1237.

näher untersucht. Kärsten liess Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin einwirken und erhielt das Sulfophosphazobenzolchlorid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + PSCl_3 = C_6H_5N : PSCl + 3\,HCl.$$

In gleicher Weise stellte Kärsten unter Anwendung von salzsauren Salzen des Parachloranilins, sowie des Ortho- und Paratoluidins und des Pseudokumidins die entsprechenden Sulfophosphazoverbindungen dar, von denen Böhme die des Orthotoluidins näher untersuchte.

Die Sulfophosphazochloride sind schön kristallisierende Körper mit doppelter Molekulargrösse, die wie die Oxyphosphazoverbindungen in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind, jedoch zum Unterschiede von den Oxyphosphazoverbindungen grosse Beständigkeit gegen Alkalien, Säuren und Wasser aufweisen.

Durch Einwirkung von sekundären aliphatischen Aminen auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid erhielt Böhme das Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid.

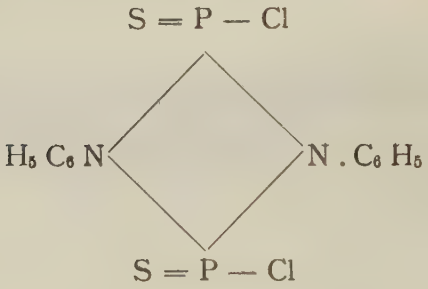
$$CH_3C_6H_4N : PSCl + 2\,(C_2H_5)_2NH = (C_2H_5)_2NH\,HCl + CH_3C_6H_4N : PSN(C_2H_5)_2.$$

Die von A. Michaelis und Silberstein nachgewiesene Ringsprengung der Oxyphosphazoverbindungen vermittelst Phenol und Alkohol gelang Kärsten und Böhme bei den Sulfophosphazoverbindungen nicht.

---

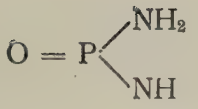
1) Inaug.-Diss., Rostock 1896.

Die von Böhme erhaltenen und ausführlich beschriebenen Diaminverbindungen, wie das Sulfophosphazo-o-toluoldiäthylamid und -dipropylamid ermöglichten es aber Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von Raoult durch Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann schen Apparate auszuführen, indem als Lösungsmittel Benzol benutzt wurde. Es wurde bei diesen Bestimmungen immer das doppelte Molekulargewicht gefunden, so dass auch hier ein viergliedriger Ring zugrunde gelegt werden kann.

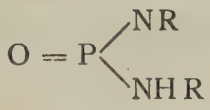


Oxyphosphazoverbindungen ebenso wie Sulfophosphazoverbindungen wurden im Jahre 1905 von J. Hochhut[1] auch in der aliphatischen Reihe dargestellt und an zahlreichen Derivaten genau untersucht. Eingehende Untersuchungen ergaben nun, dass die Oxyphosphazoverbindungen und Sulfophosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe die einfache Molekulargrösse besitzen. Hochhut nahm an, dass sich die aliphatischen Verbindungen von dem Gerhardschen Phosphamid ableiten

1) Inaug.-Diss., Rostock 1905.

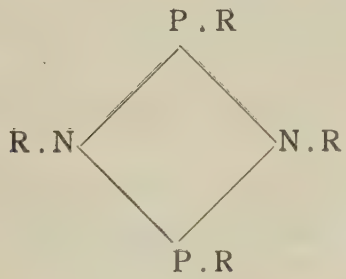


und gab ihnen folgende allgemeine Formel:



Bevor ich zu den aromatischen Oxyphosphazoverbindungen übergehe, möchte ich noch einige Derivate erwähnen, die sich von dem Phosphortrichlorid ableiten, denen also dreiwertiger Phosphor zugrunde liegt. Auch im Phosphortrichlorid lassen sich die Chloratome nacheinander durch organische Radikale ersetzen; man erhält so in der aliphatischen Reihe leicht die primären und tertiären Verbindungen, schwer jedoch die sekundären.

Phosphazoverbindungen die sich vom Phosphortrichlorid ableiten, besitzen gleichfalls doppelte Molekulargrösse und ringförmige Struktur.



Der einfachste dieser Körper ist das Phosphazobenzolchlorid C_6H_5NPCl, den A. Michaelis und

Schroeder[1] durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf salzsaures Anilin erhielten.

$$C_6H_5NH_2 . HCl + PCl_3 = 3\,HCl + C_6H_5N : PCl.$$

Der Körper zerfällt durch Wasser in Anilin, phosphorige Säure und Salzsäure, was beweist, dass der Rest P . Cl an Stickstoff gebunden war.

Mit Anilin geht das Phosphazobenzolchlorid in das Phosphazobenzolanilid über:

$$C_6H_5NPCl + C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_5N : PNHC_6H_5 + HCl.$$

Dieser Körper ist isomer mit dem von A. Michaelis und Oster[2] durch Einwirkung von Phosphenylchlorid und Phenylhydrazin erhaltenen Phosphenylhydrazon

$$C_6H_5P : N . NH . C_6H_5.$$

Das Gebiet der stickstoffphosphorhaltigen Verbindungen ist nun neuerdings noch bedeutend erweitert durch die aromatischen Oxyphosphazoverbindungen, d. h. Verbindungen, die sich von dem Phosphenylchlorid bezw. dem Phenyloxychlorphosphin und dessen Homologen ableiten.

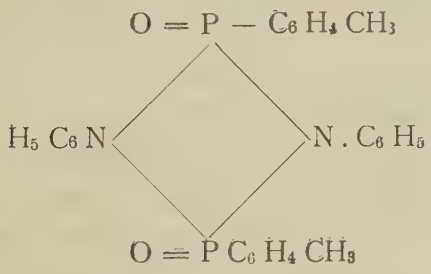
Oxyphosphazoverbindungen der aromatischen Oxychlorphosphine sind von Rehse[3] und von Werbeck dargestellt und in ihren Dissertationen beschrieben.

Werbeck liess auf die salzsauren Salze des Anilins und seiner Homologen, des Pseudokumidins, Mesidins sowie des Phenitidins Tolyloxychlorphosphin

1) Berichte 27, 499.
2) Ann. 270, 110.
3) Inaug.-Diss., Rostock 1898.

bezw. Phenyloxychlorphosphin einwirken und erhielt so zwar eine ganze Reihe von Oxyphosphazoverbindungen, jedoch stets von ungenauem Schmelzpunkte. Es lag dies daran, dass die Werbeckschen Oxyphosphazoverbindungen, beim Umkristallisieren in Benzol Luftfeuchtigkeit aufgenommen hatten. Dieselben hatten, wie später von mir in meiner Arbeit festgestellt wurde, und worauf ich im experimentellen Teile noch zurückkommen werde, einen bedeutend höheren Schmelzpunkt.

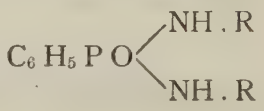
Dagegen erhielt Rehse[1] aus Tolylphosphoroxychlorid und den salzsauren Salzen des Anilins sowie des Ortho- und Paratoluidins sehr beständige gut kristallisierte Oxyphosphazoverbindungen von hohem Schmelzpunkte, denen er auf Grund der Äthyl- und Phenylderivate, an welchen er die Ringsprengung bewies, doppelte Molekulargrösse gab.



Ausser dem Verfahren, zur Darstellung der Oxyphosphazoverbindungen, welches Rehse in seiner Arbeit angibt, durch allmähliches Erhitzen des Reaktionsgemisches bis auf 190 °, wurde noch ein anderes Verfahren zur Darstellung der aromatischen

1) Inaug.-Diss., Rostock 1898.

Oxyphosphazoverbindungen durch eingehende Versuche von A. Michaelis und mir aufgefunden und vielfach angewandt. Dies Verfahren beruht auf der Abspaltung von Anilin oder von Homologen desselben aus den Dianiliden und anderer Verbindungen von der Zusammensetzung:



Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun versucht, Oxyphosphazaverbindungen des Phosphenylchlorids darzustellen und die Molekulargrösse derselben, sei es direkt, sei es durch die Spaltungsprodukte, zu bestimmen. Die erhaltenen Oxyphosphazoverbindungen sind kristallisiert, haben hohe Schmelzpunkte und sind an sich wohl beständig. Dagegen sind sie im Gegensatze zu den Silbersteinschen sehr reaktionsfähig.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann konnte leider nicht vorgenommen werden, wie auch Rehse bereits feststellte, da diese Oxyphosphazoverbindungen sich mit Eisessig umsetzen und in Benzol und Äther zu schwer löslich sind. Dagegen gelang es mir, nach dem Landsbergerschen Verfahren der Siedepunktserhöhung die doppelte Molekulargrösse, auch des von Rehse dargestellten Tolyloxyphosphazobenzols einigermassen einwandfrei zu beweisen. Als Lösungsmittel benutzte ich stets das Chloroform, worin diese Oxyphosphazoverbindungen am leichtesten löslich sind. Anfänglich wurden

stets Zahlen gefunden, die zwar einen Schluss auf die doppelte Molekulargrösse gestatteten, aber von dem richtigen Resultate doch noch erheblich abwichen. Es lag dies zum Teil an dem alkoholhaltigen Chloroform, dessen Alkoholgehalt zersetzend wirkt, zum Teil sehr wahrscheinlich auch daran, dass, wie von Dr. Luxembourg festgestellt war, gewisse stickstoffphosphorhaltige Körper die Neigung besitzen, bei Molekulargewichtsbestimmungen stets zu niedrige Resultate zu geben. Dr. Luxembourg fand in seinen Untersuchungen z. B.: [1]

1) Trianilin-n-phosphinoxyd:

Molekulargewicht = 323.
0,4330 g = 281.
0,6565 g = 280.

2) Tri-p-toluidin-n-phosphinoxyd:

Molekulargewicht = 365.
0,1467 g = 193.
0,2942 g = 204.

Um die Fehlergrenzen soweit wie möglich zu verringern, befreite ich zunächst durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser das Chloroform vom Alkohol und trocknete es dann. Ich erhielt, wie nachfolgende Resultate zeigen, mit dem alkoholfreien Chloroform bessere Resultate.

Tolyloxyphosphazobenzol:

Einfaches Molekulargewicht 229 g.
Doppeltes Molekulargewicht 458 g.

1) Silberstein, Inaug.-Diss., Rostock 1896.

Mit alkoholhaltigem Chloroform:

0,299 g = 310.
0,488 g = 348.
0,810 g = 385.
1,370 g = 396.

Mit alkoholfreiem Chloroform:

0,781 g = 425.
0,9201 g = 433.

Oxyphosphazobenzol.

(215) (430).
0,613 g = 396.
0,803 g = 402.

Das von Rehse und auch von mir zu vergleichenden Versuchen angewandte Ausgangsmaterial das Paratolylchlorphosphin, wurde, wie bereits anfangs erwähnt, von A. Michaelis und Paneck dargestellt. Das weiterhin von mir angewandte Ausgangsmaterial war das Phenylchlorphosphin oder Phosphenylchlorid und das daraus erhaltene Phosphenyloxychlorid, welches 1873 von A. Michaelis zuerst dargestellt wurde.

Mit grossen Schwierigkeiten waren anfangs die Elementaranalysen der Oxyphosphazoverbindungen verknüpft, da fast stets zu geringe Resultate gefunden wurden.

Rehse und Silberstein hatten angenommen dass abgeschiedener Kohlenstoff von der entstehenden Phosphorsäure umhüllt und unverbrannt zurück

gehalten wird. Sie hatten daher nach der Methode von Messinger (mit Chromsäure und Schwefelsäure) verbrannt.

Es lassen sich jedoch die Phosphazoverbindungen auch sehr gut auf dem gewöhnlichen Wege der Elementaranalyse verbrennen, nur muss die Substanz mit einer dicken Schicht (etwa 10 cm) feinem Kupferoxyd gemischt werden. Die letzten Anteile verbrennen allerdings schwer und es ist dazu grosse Hitze sowie lange Zeit erforderlich. Analysen, die gute Resultate lieferten, dauerten ca. 3—4 Stunden. Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz nach dem Verfahren von Brügelmann durch Glühen mit Ätzkalk im Bajonettrohr unter Hindurchleiten von Sauerstoff zersetzt, der Rohrinhalt in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit Ammoniummoybdat gefällt und in bekannter Weise als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Experimenteller Teil.

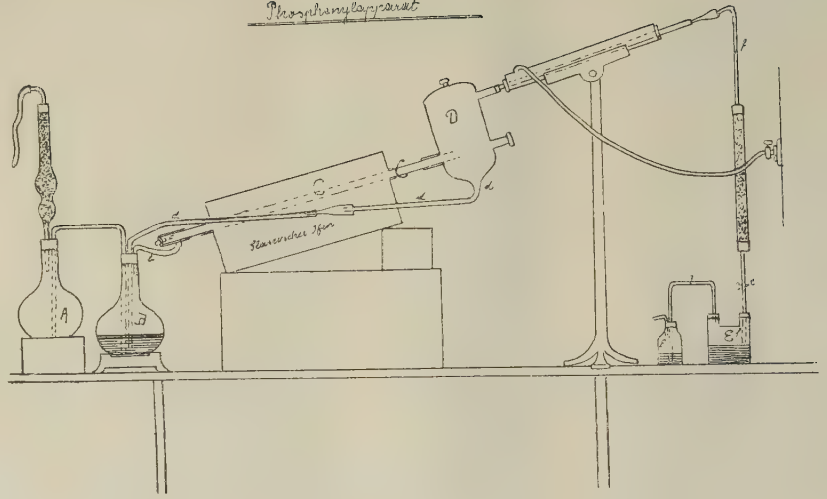
Zur Darstellung des Phosphenylchlorids in grösseren Mengen ist der von A. Michaelis konstruierte Phosphenylapparat am geeignetsten. Der Apparat, der sich auch zu anderen Zwecken mit Vorteil verwenden lässt, soll im Folgenden genau beschrieben werden.

Der Phosphenylapparat (siehe Abbildung) besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen: Dem Kolben A von ca. 3 Liter Inhalt, dem Kolben B von gleichem Inhalte, dem Porzellanrohre C, dem Verdichtungsgefässe D und den Vorrichtungen, die es ermöglichen, das Reaktionsgemisch von Phosphortrichlorid und Benzol dampfförmig durch die glühende Porzellanröhre zu treiben und wieder zu verdichten.

Der Kolben A ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, dessen eine Öffnung durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist; durch die zweite Öffnung führt ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, vom Boden des Kolbens A bis dicht über den Boden des Kolbens B.

Der Kolben B ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das erwähnte rechtwinklig gebogene Glasrohr in den Kolben A führt. Ein zweites Rohr b aus Blei, das etwa 10 Zentimeter unterhalb des

Phosphorsyreapparat



Stopfens hinabführt, ist unten schräg abgeschnitten und an das weite Bleirohr c angelötet, während durch die dritte Bohrung ein Bleirohr, von dem Boden des Verdichtungsgefässes D ausgehend, bis auf ca. 1 Zentimeter oberhalb des Bodens vom Kolben B hinabführt. In das Bleirohr c passt vermittelst eines Kautschuckringes, der mit weichem Glaserkitt überzogen ist, das Porzellanrohr C luftdicht hinein; an dem unteren Ende des Bleirohres c ist eine Reinigungsöffnung angebracht. Das obere Ende des Porzellanrohres, das in einem schräg in die Höhe gerichteten Glaserschen Ofen ruht, wird auf die gleiche Art in den Bleirohransatz des zur Verdichtung dienenden Bleizylinders hineingepasst. Dieser Bleizylinder besitzt eine Länge von etwa 30 Zentimeter und einen Durchmesser von 8 Zentimeter. Ausser dem erwähnten Bleistutzen sind noch zwei gleich weite Ansätze auf der gegenüberliegenden Seite angebracht von denen der eine, der als Reinigungsöffnung dient, dem Porzellanrohre genau gegenüber liegt, während der andere Ansatz zum Einsetzen des schräg aufwärts gerichteten Liebigschen Kühlers angebracht ist. Eine engere Reinigungsöffnung, die sich noch an diesem Bleizylinder befindet, liegt der Abflussröhre d, gegenüber. Diese Abflussröhre besitzt eine Länge von etwa 70 Zentimeter; sie ist mit einem andern Bleirohre, das bereits erwähnt ist, dessen unteres Ende bis nahezu auf den Boden des Kolbens B reicht durch eine Kuppelung verbunden.

Ich nahm zu diesem Zwecke ein Vorstossrohr aus Glas, dessen obere weite Öffnung vermittelst

eines Kautschukringes über das obere Bleirohr geschoben wird (siehe Abbildung), während das andere Ende in die untere Bleiröhre hineingeschoben und mit Kitt verdichtet wird. Diese Kuppelung ist so einzurichten, dass das obere in das Vorstossrohr hineinragende Bleirohr ohne Berührung mit dem Glase ist und ein tropfenweises Herabfallen der zur Flüssigkeit kondensierten Dämpfe gestattet. Hierdurch wird diese so eingerichtete Kuppelung ein einfacher Regulator für den Gang des Apparates.

Der an den Bleizylinder anschliessende Liebigsche Kühler ist zweckmässig aus Blech mit Bleirohreinsatz, da ein etwaiges Zerspringen des Kühlers, für den Fall, dass Wasser in das Reaktionsgemisch hinabläuft, unfehlbar eine Explosion des Kolbeninhaltes in B zur Folge haben würde.

E und F endlich sind zweifach tubulierte Flaschen, die etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Das Glasrohr f, welches durch ein Chlorcalciumrohr mit dem Liebigschen Kühler verbunden ist, geht bis auf die Oberfläche des Wassers in E und hat in seinem unteren Teile eine Öffnung e, die durch einen Hahn geschlossen ist. Diese Öffnung ist dazu da, um die Stärke der Salzsäureentwicklung zu beobachten. Das Glasrohr g reicht etwa 2 Zentimeter in das Wasser hinab.

Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man in den Kolben A ein Gemisch von gleichen Volumen Phosphortrichlorid und Benzol; von jeder dieser Verbindung etwa einen Liter, und drückt dieses Gemisch durch Blasen in das Chlorcalciumrohr in

den Kolben B. Dann wird das Porzellanrohr gelinde erwärmt und das Flüssigkeitsgemisch zum Sieden gebracht. Erst wenn an der Kuppelung ein tropfenweises Herabfallen der kondensierten Dämpfe erfolgt, erhitzt man das Porzellanrohr so, dass die Eisen des Glaserschen Ofens lebhaft rotglühend sind. Es bildet sich dann in dem erhitzten Porzellanrohre etwas Phosphenylchlorid, welches sich mit dem unveränderten Phosphorchlorür und Benzol in dem Bleizylinder verdichtet und durch das Abflussrohr in den Kolben B zurückfliesst.

Da nun das Gemisch von Phosphorchlorür und Benzol etwa bei 80 °, das Phosphenylchlorid aber bei 222 ° siedet, so bleibt das gebildete Phosphenylchlorid in dem Kolben B zurück, während der Dampf von Phosphorchlorür und Benzol stetig das heisse Rohr passiert. Es ist zweckmässig, die Stärke des Siedens und die Temperatur des Porzellanrohres so zu regulieren, dass in F ein langsames aber stetiges Aufsteigen von Gasblasen erfolgt. Gewöhnlich pflegt die Salzsäure, neben der auch phosphorhaltige Gase sich bilden, stossförmig zu entweichen. Wenn der Apparat 4—5 Tage in Gang gewesen ist, wird es notwendig, mit einem Eisenstabe in die beiden Reinigungsöffnungen des Rohres hineinzufahren, da sich am Innern desselben grosse Mengen von Phosphor und daneben auch Kohle absetzen. Man nimmt diese Reinigung des Rohres am besten abends an dem noch warmen Rohre vor und schickt dabei von A aus einen Kohlensäurestrom in den Apparat, was erforderlich ist, da sich der Phosphor in dem Rohre

sonst sehr bald entzündet; ebenso ist es auch vorteilhaft, den Apparat im Kohlensäurestrom erkalten zu lassen. Es ist ferner ratsam, stets einen Kohlensäureentwicklungsapparat zur Hand zu haben, um bei einem immerhin möglichen Zerspringen des Porzellanrohres einen Kohlensäurestrom durch den Apparat schicken zu können. Leichter als ein Zerspringen des Rohres tritt eine Verstopfung desselben ein; man erkennt dieselbe an dem Aufhören der Tropfen in der Kuppelung. Besonders leicht tritt eine Verstopfung in dem Chlorcalciumrohre ein; es entweichen sodann keine Salzsäuredämpfe mehr und das Gemisch wird aus dem Kolben B nach A hinübergedrückt.

Ich habe durchschnittlich, wenn der Apparat ca. 8—10 Stunden täglich im Gange war, pro Tag etwa 100 Gramm Phosphenylchlorid erhalten. Das Gemisch lässt sich etwa bis zur Hälfte in Phosphenylchlorid überführen, alsdann destilliert man ab und bringt das niedriger siedende in den Apparat zurück.

Um den Kolben B zu entleeren, ist es nötig, denselben gelinde zu erwärmen und das Rohr f zu verschliessen; es wird dann alles in A hinübergedrückt.

Die Porzellanrohre wurden von der Berliner Königlichen Porzellanmanufaktur bezogen und hielten sehr gut. Ich habe mit einem Rohr 10 Tage lang gearbeitet, ohne dass ein Zerspringen des Rohres eingetreten ist; doch ist ein Zerspringen immerhin möglich und aus diesem Grunde ratsam, den Apparat nie ohne Aufsicht in Betrieb zu lassen.

Phosphenylchlorid.

Das durch mehrmalige Destillation gereinigte Phosphenylchlorid bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von durchdringendem, an Phenylphosphin erinnernden Geruch. Es siedet bei 222 ⁰ (unkorr.) unter schwacher Bräunung und erleidet im Sonnenlichte, oder nach längerem Stehen eine geringe Zersetzung, indem sich etwas Phosphor abscheidet. Um es frei von gelöstem Phosphor zu erhalten wurde das Phosphenylchlorid ca. 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, von dem ausgeschiedenen roten Phosphor abgegossen und dann destilliert.

Dieses Phosphenylchlorid wurde unter Eiskühlung durch Einleiten von trockenem Chlorgase in das Tetrachlorid übergeführt, einer hellgelben steinharten Masse, die bei 73 ⁰ schmilzt.

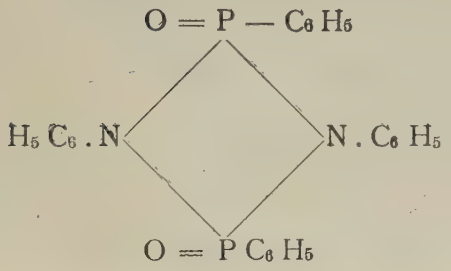
$$C_6 H_5 P Cl_2 + Cl_2 = C_6 H_5 P Cl_4.$$

Durch Einleiten von Schwefligsäuregas wurde das Tetrachlorid in das Phosphenyloxychlorid übergeführt und durch fraktionierte Destillation von dem dabei entstandenen Thionylchlorid (Siedepunkt 80 ⁰) getrennt.

$$C_6 H_5 P Cl_4 + SO_2 = C_6 H_5 P O Cl_2 + SO Cl_2.$$

Das Phosphenyloxychlorid siedet bei 258 ⁰ (unkorr.) und ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von schwachem, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruche. Es zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und muss daher sorgfältig aufbewahrt werden.

Oxyphosphazobenzol.



In einem Rundkolben wurden gleiche Moleküle reines, staubtrockenes, salzsaures Anilin und Phenylphosphoroxychlorid (letzteres in geringem Überschusse) mit soviel wasserfreiem Xylol gemischt, dass eine homogene Masse entstand.

Dieses Gemisch wurde am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, einen Tag im Ölbade auf 120 ° erhitzt, den nächsten Tag steigend bis auf 150 ° und schliesslich noch einen Tag bis auf 200 °. Unter reichlicher Salzsäureentwicklung, die bis zum Ende der Reaktion anhielt, schmolz bei ca. 150 ° das Gemisch zu einer dunklen Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich schon am zweiten Tag ein gelber Körper abschied. Am Ende des dritten Tages war dann gewöhnlich der ganze Kolbeninhalt festgeworden und die Masse, welche in dem Kolben sich gebildet hatte, war, wie ich dies nach längeren Versuchen zufällig fand, abgesehen von geringen harzigen Nebenprodukten, fast schon reines Oxyphosphazobenzol. Es war sodann nur nötig, die ganze Masse zur Entfernung des gebildeten

harzigen Nebenproduktes und des noch vorhandenen Phenylphosphoroxychlorids mit wasserfreiem Äther sorgfältig auszuwaschen. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\ C_6H_5 . P\ O\ Cl_2 + 2\ C_6H_5 . NH_2 . H . Cl = (C_6H_5 . P\ O : N . C_6H_5)_2 + 6\ H\ Cl.$$

Das nach obigem Verfahren erhaltene Oxyphosphazobenzol ist ein sandartiges, mehr oder weniger deutlich kristallinisch aussehendes Pulver vom Schmelzpunkte 290 °. Es löst sich in siedenden Chloroform verhältnismässig leicht auf, desgleichen in Xylol. Löslich, jedoch nur in grossem Überschusse, ist es ferner in siedendem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. In all diesen Lösungsmitteln findet, ich werde hierauf noch später zurückkommen, sobald dieselben nicht vollständig wasserfrei sind, bei dem Umkristallisieren Wasseraufnahme statt.

Einige Analysen des Oxyphosphazobenzols, das mehrfach dargestellt wurde, ergaben folgende Resultate:

Aus Chloroform durch Zusatz von wasserfreiem Äther umkristallisiert:

1. 0,1510 g Substanz gaben 0,3714 g CO_2 entsprechend einem Gehalte von 66,1 % Kohlenstoff.

2. 0,186 g der Substanz ergaben 0,4545 g CO_2 entsprechend einem Gehalte an 66,46 % Kohlenstoff und 0,0869 g Wasser entsprechend 5,21 % Wasserstoff.

3. 0,2531 g der Substanz gaben 0,1298 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte an 14,27 % Phosphor.

4. 0,1830 g der Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 765 mm Barometerstand, entsprechend 6,63 % Stickstoff.

5. 0,3230 g der Substanz ergaben 17,7 ccm feuchten Stickstoff, bei 765 mm Barometerstand, und 17 ° Temperatur entsprechend 6,38 % Stickstoff.

6. 0,3980 g der Substanz ergaben 21,7 ccm feuchten Stickstoff bei 768 mm Barometerstand und 18 ° Temperatur entsprechend 6,34 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,42 %	P = 14,27 %
C = 66,97 „	C = 66,1 „
H = 4,65 „	C = 66,46 „
N = 6,51 „	H = 5,21 „
	N = 6,63 „
	N = 6,34 „
	N = 6,38 „

Analysen des aus wasserfreiem Benzol umkristallisierten Oxyphosphazobenzols:

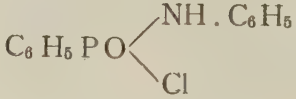
1. 0,1834 g der Substanz gaben 0,4520 g CO_2 entsprechend 67,21 % Kohlenstoff und 0,0860 g H_2O entsprechend 5,24 % H.

2. 0,411 g Substanz gaben 1,003 g CO_2 und 0,182 g H_2O entsprechend 66,55 % Kohlenstoff und 4,99 % Wasserstoff.

3. 0,3770 g Substanz gaben 0,922 g CO_2 entsprechend 66,69 % Kohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,97 %	C = 67,21 %
	66,55 „
	66,69 „
H = 4,65 %	H = 5,24 „
	4,90 „

Zu bemerken ist, dass bei der Darstellung die Menge des als Verteilungsmittel wirkenden Xylols sehr wesentlich ist. 10 g Xylol auf 40 g Phenylphosphoroxychlorid sind am zweckmässigsten. Ohne Zusatz von Xylol bildet sich kein Oxyphosphazobenzol, sondern im wesentlichen das Chlorid von der Formel:



Ein Überschuss von Xylol verlängert die Dauer der Reaktion und verringert die Ausbeute. Dagegen ist ein geringer Überschuss von Phenyloxychlorphosphin notwendig, um die Bildung von Phenylphosphinsäuredianilid zu verhindern. Letzteres bildet sich nicht nur bei der oben von Junker angegebenen Methode, sondern auch ganz besonders leicht durch Einwirkung von Anilin auf den gebildeten Oxyphosphazokörper.

Es kommt ferner wesentlich darauf an, dass das Erhitzen der Mischung ganz allmählich geschieht, damit das salzsaure Anilin als solches wirkt und nicht in Base und Säure gespalten wird.

Bei den Toluidinverbindungen, die sich ganz besonders leicht in Base und Säure spalten, ist ein vorheriges mehrstündiges Erhitzen auf 100° erforderlich.

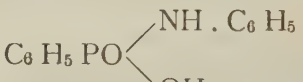
Sehr interessant waren die anfänglich angestellten Versuche, das erhaltene Endprodukt der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Phenyloxychlorphosphin durch Umkristallisation aus Chloroform oder Benzol zu reinigen. Der Körper wurde dabei in einem der beiden Lösungsmittel gelöst und der Lösung Äther zugesetzt. Filtrierte man die zuerst ausgeschiedenen Kristalle gleich nach ihrem Erscheinen in der Lösung ab, so wurde nahezu reines Oxyphosphazobenzol vom Schmelzpunkte 290° erhalten. Wurde dann aber der sich weiterhin aus der Lösung abscheidende Körper abfiltriert, so hatte dieser schon einen wesentlich niederen Schmelzpunkt, so dass ich aus ein und derselben Lösung Körper von immer weiter absteigenden Schmelzpunkten erhielt, deren unterste Schmelzgrenze bei 170—190° lag. Die so erhaltenen Körper schmolzen niemals bei einer bestimmten Temperatur, sondern sintern schon 20—30° vorher zusammen, bevor sie klar schmolzen.

Weiter lösten sie sich leicht in schwach ammoniakalischem Wasser und wurden daraus in veränderter Form durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Anfangs nahm ich an, dass ich es hier mit einem Gemische verschiedener Körper zu tun hatte und liess, da nichts einheitliches daraus zu erhalten war, dieses Nebenprodukt zunächst unberücksichtigt.

Späterhin wurde diese Erscheinung durch eine ganze Reihe sorgfältiger Versuche eingehend untersucht, wobei es sich herausstellte, dass das Phenyloxyphosphazobenzol, im Gegensatze zu dem Tolyloxyphosphazobenzol und dem Phenyloxyphosphazopseudokumol, in Lösung ganz ausserordentlich leicht Feuchtigkeit aufnimmt.

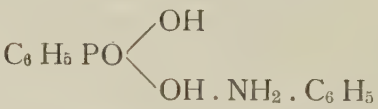
Die Schmelzpunkte dieser wasserhaltigen Verbindungen schwanken zwischen 150—212 ° und es kommen hier folgende zwei Verbindungen in Betracht.

1. Die Anilinphenylphosphinsäure von der Formel:



entstanden durch Aufnahme eines Moleküles Wasser.

2. Das saure Anilinsalz der Phenylphosphinsäure von der Formel:



entstanden durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser. Schmelzpunkt 212.

Um die erstere Verbindung zu erhalten, ist es nur nötig, Oxyphosphazobenzol in trockenem Benzol zu lösen und an der Luft stehen zu lassen. Es scheidet sich dann ein flockiger Niederschlag aus der Lösung ab, der trotz des ungenauen Schmelzpunktes die ungefähre Zusammensetzung der Anilinphenylphosphinsäure hat.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

1. 0,1947 g der Substanz ergaben 0,4514 g CO_2 und 0,0985 g Wasser, entsprechend 63,23 % Kohlenstoff und 5,65 % Wasserstoff.

2. 0,311 g der Substanz gaben 0,716 g CO_2 entsprechend 62,79 % Kohlenstoff.

3. 0,233 g der Substanz gaben 11,7 ccm feuchten Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und 12° Temperatur entsprechend 6,007 % Stickstoff.

4. 0,209 g der Substanz gaben 0,482 g CO_2 entsprechend einem Gehalte an 62,89 % Kohlenstoff.

5. 0,315 g Substanz gaben 0,7038 CO_2 und 0,152 g Wasser entsprechend 60,94 % Kohlenstoff und 5,39 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,80 %	C = 63,23 %
	62,79 „
	62,89 „
	60,94 „
N = 6,009 „	N = 6,007 „
	5,65 „
H = 5,15 „	H = 5,39 „

Diese Wasseraufnahme der Oxyphosphazobenzols hatte H. Werbeck[1] nicht erkannt und den durch Umkristallisation erhaltenen Körper vom Schmelzpunkte 189—190° für den Oxyphosphazokörper gehalten. Will man Oxyphosphazobenzol aus Benzol

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1896.

umkristallisieren, so muss das Benzol zuvor über Natrium und Phosphorsäureanhydrid destilliert werden. Es ist ferner unbedingt nötig, den Rückflusskühler mit einem Chlorcalciumrohre zu versehen und vorher durch Benzoldämpfe oder trockene Luft die feuchte Luft aus Gefäss und Kühler zu verdrängen. Bei den anderen Oxyphosphazoverbindungen empfiehlt es sich zwar auch diese Methode anzuwenden, doch nehmen dieselben bei weitem nicht so leicht Feuchtigkeit aus der Luft auf.

Das Oxyphosphazobenzol wurde auch aus dem Phenylphosphinsäureanilid

$$C_6H_5P=O\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H\end{cases}$$

durch Destillation im Vakuum dargestellt.

A. Michaelis und Silberstein erhielten, wie schon oben ausgeführt, durch Erhitzen von Orthophosphorsäureanilid

$$O=P\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

das Oxyphosphazobenzolanilid $C_6H_5NH.OP:N.C_6H_5$. H. Werbeck[1] hatte versucht, von Diamidoderivaten der aromatischen Phosphinsäuren ausgehend, Oxyphosphazoverbindungen zu erhalten. Sowohl bei dem Versuche durch Abspaltung von Anilin aus:

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1896.

$$O = P\begin{cases} C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

zum Oxyphosphazobenzol zu gelangen, wie auch bei dem Versuch zur Darstellung der Verbindung

$$(CH_3C_6H_4PO \cdot N \cdot C_6H_2(CH_3)_3)_2$$

aus

$$O = P\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{cases}$$

durch Abspaltung von Pseudocumidin erhielt er stets Verbindungen, die sich nicht als einheitlich ergaben.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis wurden diese Versuche wieder aufgenommen und teils von Herrn Prof. Dr. Michaelis selbst, teils von mir in einer ganzen Reihe von Versuchen und stets mit positivem Erfolge ausgeführt. Man kann daher so nach dieser Methode in kürzester Zeit zu den Oxyphosphazoverbindungen gelangen.

Versuch: Staubtrockenes Phenylphosphinsäuredianilid

$$C_6H_5PO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

wurde in einem geeigneten kleinen Fraktionskolben bie 20 mm Druck mit kleiner Flamme erhitzt. Es ging zunächst bei niederer Temperatur ein hellgelbes Öl über, das abgegossen und als Anilin charakterisiert wurde. Bei weiterem stärkerem Erhitzen ging sodann ein dickes Öl über, das sofort erstarrte und

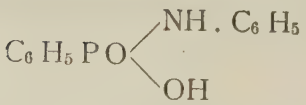
nach dem Abwaschen mit wasserfreiem Äther aus vollkommen trockenem Benzol unter den bekannten Vorsichtsmassregeln umkristallisiert wurde. Der Körper kam aus der Lösung in schönen derben Kristallen heraus und hatte den Schmelzpunkt 295°. Es hatte sich also Anilin abgespalten und Oxyphosphazobenzol gebildet.

Die Analyse ergab:

0,1900 g der Substanz ergaben 0,4649 CO_2 und 0,0795 g Wasser, entsprechend einem Gehalte an 66,73 % Kohlenstoff und 4,68 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,97 %	C = 66,73 %
H = 4,65 „	H = 4,68 „

Anilinphenylphosphinsäure.



Diese von Junker[1] bereits hergestellte Säure zeigte im Schmelzpunkte und in den Löslichkeitsverhältnissen Abweichungen von dem durch Junker geschriebenen Verhalten und wurde sowohl vom Herrn Prof. Dr. Michaelis als auch von mir verschiedentlich dargestellt und untersucht.

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1896.

Es wurden 1 Molekül Phenyloxychlorphosphin und 1 Molekül salzsaures Anilin 6 Stunden lang im Ölbade auf 150° erhitzt, die erkaltete harte Masse wurde zerrieben und mit wasserfreiem Äther ausgezogen, sodann in stark verdünntem Ammoniak unter schwachem Erwärmen gelöst. Die von dem minimalen Rückstande abfiltrierte Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt und der entstandene weisse Niederschlag sofort abgenutscht, da er sich sonst beim längeren Stehen in der Flüssigkeit löste, indem sich das saure Anilinsalz der Phenylphosphinsäure bildete, das sich in glänzenden Blättchen abschied.

Nach dem Trocknen wurde diese Säure, die eine weite Schmelzgrenze hatte, jedenfalls nicht, wie von Junker angegeben war, bei 125° schmolz, analysiert. Die Anilinphenylphosphinsäure ist leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, in kaltem Wasser löst sie sich allmählich auf, indem sie ein Molekül Wasser aufnimmt und in das saure Anilinsalz der Phenylphosphinsäure übergeht.

Das Ammoniumsalz der Säure gibt mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer einen hellblauen Niederschlag.

Die Analyse ergab:

1. 0,2142 g Substanz gaben 0,4840 g CO_2 und 0,1036 g Wasser, entsprechend 61,63 % Kohlenstoff und 5,41 % Wasserstoff.

2. 0,1763 g Substanz gaben 0,3990 g CO_2 und 0,0850 g Wasser, entsprechend 61,72 % Kohlenstoff und 5,39 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,80 %	C = 61,63 %
	61,72 „
H = 5,18 „	H = 5,41 „
	5,39 „

Einwirkung von Anilin auf Oxyphosphazobenzol.

Ein Molekül Oxyphosphazobenzol wurde mit überschüssigem frisch destilliertem Anilin im Ölbade za. 1 Stunde lang auf 150 ° erhitzt. Es resultierte nach dem Erkalten ein gelbbraunes kristallinisches Produkt, welches ich fein zerrieb und zur Entfernung des überschüssigen Anilins mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure stehen liess.

Die vom salzsaurem Anilin abfiltrierte und durch mehrmaliges Auswaschen gereinigte Substanz wurde aus heissem verdünnten Alkohol umkristallisiert und bildete nach dem Trocknen auf dem Tonteller kleine verfilzte Nadeln.

Die entstandene Verbindung hatte die Zusammensetzung des Anilides der Phenylphosphinsäure, das sich nach folgender Reaktion gebildet haben konnte:

$$(C_6H_5PO\,N\,.\,C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5\,.\,NH_2 = 2\,C_6H_5P\begin{cases} O \\ NH\,.\,C_6H_5 \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{cases}$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2220 g der Substanz ergaben 17,7 ccm feuchten Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 21 ° A, entsprechend einem Gehalte an 8,98 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,09 %.	N = 8,98 %.

Die Kristalle sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge. Der Schmelzpunkt liegt bei 211 °.

Das gleiche Endprodukt bildete sich auch bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf das Phenyloxychlorphosphin nach folgender Gleichung:

$$4\ C_6H_5NH_2 + C_6H_5POCl_2 =$$

$$C_6H_5PO\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\ \\ NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + 2\ NH_2\,.\,C_6H_5\,.\,HCl.$$

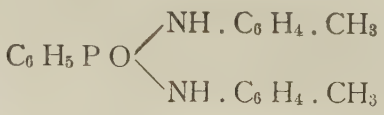
Zwecks Ausführung dieser Reaktion liess ich aus einem Scheidetrichter Phenyloxychlorphosphin in die berechnete Menge gereinigtes trockenes Anilin eintropfen. Beim Zutropfen trat eine lebhafte Reaktion ein und es erstarrte das Reaktionsprodukt beim Erkalten zu einer dunkelgelben harten Masse, die ich nach Zertrümmerung des Kolbens fein zerrieb und zur Entfernung der noch vorhandenen freien Base längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen liess. Mit warmem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, resultierte ein Körper, der nach dem

Trocknen auf dem Tonteller kleine glänzende Blättchen mit perlmutterartigem Glanze darstellte. Beide Körper stimmten in ihrem Verhalten überein und schmolzen bei 211 °.

Analoge Verbindungen in der Tolylverbindung hatten Junker[1] und Rehse[2] dargestellt.

Einwirkung von Paratoluidin auf das Oxyphosphazobenzol.

Analog dem vorigen Verfahren wurden gleiche Moleküle Paratoluidin und Oxyphosphazobenzol eine Stunde lang im Ölbade auf 130 ° erhitzt. Das daraus erhaltene Toluid von der Formel:



schmilzt bei 200 ° und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Anilid vom Schmelzpunkte 211 °.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1950 g der Substanz ergaben 14,9 ccm feuchten Stickstoff bei 742 mm Barometerstand und 15 ° C, entsprechend 0,0169413 g Stickstoff, oder 8,67 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69 %.	N = 8,67 %.

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1896.
2) Inaug.-Dissertation, Rostock 1898.

Einwirkung von Piperidin auf Oxyphosphazobenzol.

Zwei Gramm des Körpers wurden, da beim Kochen des Oxyphosphazobenzols mit Piperidin keine Lösung eintrat, mit einem Überschuss des letzteren 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Es resultierte eine bräunlich ölige Flüssigkeit, die ich, um daraus die überschüssige Base zu entfernen, in verdünnte Salzsäure goss. Dabei erstarrte sie zu einer weissen klebrigen Masse, die ich in wenig Alkohol löste und mit soviel heissem Wasser versetzte, dass eine Trübung eintrat. Nach kurzer Zeit kristallisierte aus dieser Flüssigkeit das Piperidid in kleinen weissen Nadeln.

Den chemischen Vorgang drückt folgende Gleichung aus:

$$(C_6H_5PONC_6H_5)_2 + 2\,C_5H_{10}NH =$$

$$2\,C_6H_5.PO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ N.C_5H_{10} \end{cases}$$

Der Körper stellt weisse Nadeln dar, die in Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Die Analyse ergab:

0,1410 g der Substanz gaben 11,6 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalte von 9,584 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,33 %.	N = 9,584 %.

Einwirkung von Athylalkohol auf Oxyphosphazobenzol.

Alkohol wirkt auf die Oxyphosphazoverbindungen ein, indem er die Doppelbindungen derselben doppelt sprengt. Diese bereits von Rehse[1] und Silberstein festgestellte Tatsache wurde auch durch meine Versuche mit Oxyphosphazobenzol bestätigt.

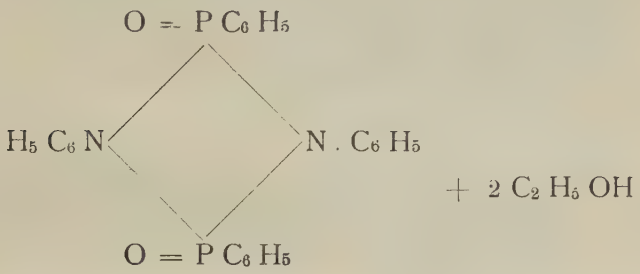
Da sich Oxyphosphazoverbindungen aus Alkohol nicht umkristallisieren liessen, sondern nach dem Verdunsten des Alkohols eine harzige klebrige Masse zurückblieb, so kochte ich zunächst einige Gramme Oxyphosphazobenzol mit überschüssigem absolutem Alkohol 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Sodann wurde die Hauptmenge des Alkohols bei mässiger Temperatur verdampft und der gelbe schmierige Rückstand unter den Absaugeexsikkator gestellt. Unter starkem Aufblähen zerfiel nach einigen Tagen die festgewordene harzige Masse zu einem gelblichweissen Pulver, das jedoch aus der Luft sofort Feuchtigkeit aufnahm und dann klebrig wurde. Der erhaltene Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich. Giesst man die alkoholische Lösung in Wasser, so entsteht eine emulsionsartige Trübung. Ein genauer Schmelzpunkt liess sich, wie auch bei den anderen Alkoholanlagerungen nicht feststellen, da der Körper sich an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit sofort

---

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1898.

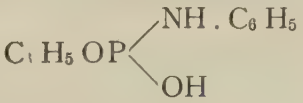
verändert; er ist bei 105° trübe geschmolzen und wird bei 110° klar.

Die Analyse lieferte den Beweis, dass der viergliedrige Ring des Oxyphosphazobenzols unter Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol doppelt gesprengt worden war.



$$2\left[C_6H_5PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right]$$

Man kann den Körper auch auffassen als den Äthylester der Anilinphenylphosphinsäure.



Die Analyse ergab:

0,2110 g der Verbindung gaben 9,7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C und 766 mm Barometerstand, entsprechend 0,0112 g Stickstoff, oder einem Gehalte von 5,33 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,22 %.	N = 5,23 %.

Einwirkung von Methylalkohol auf Oxyphosphazobenzol.

Analog den obigen beiden Verfahren wurde Oxyphosphazobenzol mit Methylalkohol behandelt. Das daraus erhaltene gelbliche Pulver, welches bei 85 ° trübe schmolz und bei 95 ° klar wurde, verhielt sich genau wie die obigen Verbindungen.

Die Analyse ergab:

0,1660 g der Substanz ergaben 8,2 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 15 ° C, entsprechend 0,0096 g oder 5,77 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,66 %.	N = 5,77 %.

Die Verbindung ist aufzufassen als der Methylester der Anilinphenylphosphinsäure.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxyphosphazobenzol.

2,5 g Oxyphosphazobenzol wurden im zugeschmolzenen Rohre mit einem Überschusse (5 g) Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 140 ° erhitzt. Ein anderer Teil des Oxyphosphazobenzols wurde im Überschusse mit Essigsäureanhydrid im Ölbade 10 Stunden auf 170 ° erhitzt.

In beiden Fällen resultierte eine bräunliche Flüssigkeit, die ich zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Die zurückbleibende ölige Masse,

welche beim Erkalten erstarrte, wurde in heissem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus dem Filtrate wurde nach längerem Stehen ein nahezu farbloser in kleinen Blättchen kristallisierender Körper erhalten, der bei 115 ° schmolz.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf dem Dampfbade, auch schon im Absaugeexsikkator, trat teilweise Zersetzung ein, indem sich neben den Kristallen vom richtigen Schmelzpunkte geringe Mengen eines hochschmelzenden Körpers bildeten, woraus dann sehr grosse Schmelzpunktdifferenzen und ungenaue Analysen resultierten. Auch die von Rehse dargestellte analoge Tolylverbindung zeigte die gleiche Erscheinung; so fand ich bei zweimaliger Darstellung nur einen Schmelzpunkt von 113 °, während Rehse einen solchen von 162 ° gefunden hatte. Zur Vermeidung dieser Verunreinigung durch Nebenkörper überliess ich das farblose Filtrat im Chlorcalciumexsikkator der langsamen Kristallisation, bis sich reichlich Kristalle abgeschieden hatten.

Die Analyse der bei 115 ° schmelzenden Kristalle ergab:

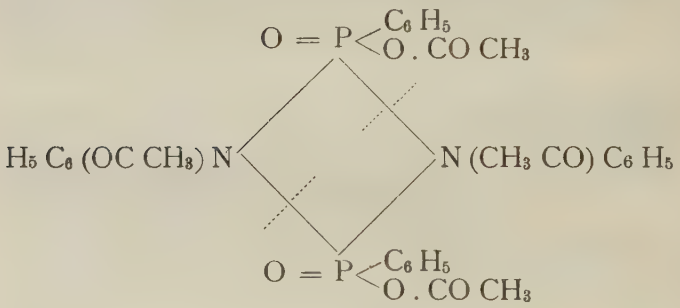
0,2190 g ergaben 9,7 ccm Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 14 ° C, entsprechend 0,0116 g Stickstoff oder 5,18 %.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6H_5PO.NC_6H_5 + CH_3CO\,OH$	N = 5,18 %
N = 5,09 %	

Beim Behandeln des Oxyphosphazobenzols mit Essigsäureanhydrid und Wasser hatte sich wahrscheinlich zuerst Essigsäureanhydrid angelagert unter doppelter Ringsprengung:

$$2\,[C_6H_5PO\,N\,C_6H_5] + 2\,\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$2\,[C_6H_5PO\,.\,N(CO\,CH_3)\,C_6H_5]$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad O\,.\,CO\,CH_3$$



Durch Behandeln mit Wasser ist dann die Gruppe — O . CO CH_3 — durch — OH — ersetzt worden.

$$C_6H_5PO{-}N(CH_3CO)\,C_6H_5 + H_2O =$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad O\,.\,CO\,CH_3$$

$$C_6H_5PO\,.\,N(CO\,CH_3)\,C_6H_5 + CH_3CO\,OH$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad OH$$

Der so erhaltene Körper vom Schmelzpunkte 115° stellt weisse kleine Blättchen dar, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Löslich ist der Körper ferner in Alkohol und Äther.

Löst man die Verbindung in wenig heissem Wasser und kühlt die Lösung mit Eis schnell ab, so scheidet sie sich in bräunlich öligen Klumpen aus, die jedoch schnell kristallinisch werden. Der Körper hat saure Eigenschaften; er gibt mit Ammoniak neutralisiert und nach sorgfältigem Verjagen des freien Ammoniaks mit schwefelsaurem Kupfer einen hellblauen Niederschlag, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der jedoch bald schwarz wird.

Der in geringer Menge gebildete, bei 176 ° schmelzende Körper erhielt nur wenig Stickstoff mehr:

0,2230 g ergaben 11,3 ccm feuchten Stickstoff bei 765 mm Barometerstand und 13 ° C, entsprechend 5,99 % Stickstoff.

Zersetzung des Oxyphosphazobenzols durch Wasser.

Oxyphosphazobenzol wird bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Zur Untersuchung des entstehenden Körpers wurde Oxyphosphazobenzol mit überschüssigem Wasser 12 Stunden lang im Rohre auf 150 ° erhitzt. Nach dem Erkalten resultierte eine rote Kristallmasse, die aus länglichen Nadeln bestand. Diese wurden in Wasser gelöst und die rötliche Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Dann wurde durch vorsichtiges Abdampfen die Lösung möglichst konzentriert und zur Kristallisation sich selbst überlassen. Der nach längerem Stehen aus

der Flüssigkeit sich abscheidende Körper stellt glänzende grosse weisse breite Nadeln dar, die bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

0,1710 g der Substanz ergaben 8,1 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 20 ° C, entsprechend einem Gehalte an 5,49 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5PONC_6H_5 + H_2O$	
N = 5,50 %.	N = 5,49 %.

Das gleiche Endprodukt erhielt ich ferner beim Kochen von Oxyphosphazobenzol mit einem grossen Überschusse Wasser, etwa 5 Gramm auf einen Liter; es tritt hierbei nach mehrstündigem Kochen vollständige Lösung ein. Aus der filtrierten und eingedampften Lösung kristallisierte der gleiche Körper vom Schmelzpunkte 212 °.

Beide Körper sind analog der Analyse nach Anlagerungsprodukte von 2 Molekülen Wasser an Oxyphosphazobenzol. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser und Alkohol; konzentrierte Natronlauge spaltet aus ihnen in der Wärme Anilin ab, auch wird bei längerem Erwärmen über den Schmelzpunkt hinaus Anilin frei. Die Körper schmelzen beide bei 212 °. In der Tat waren sie nichts anderes als das saure Anilinsalz der Phenylphosphinsäure. Zum Vergleiche wurde dieses dargestellt, indem Phenylphosphorsäure mit dem gleichen Molekulargewicht Anilin in heissem Wasser gelöst wurde. Aus der

Lösung kristallisierte nach dem Erkalten sofort das saure Anilinsalz in weissen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 212 °.

$$C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_5NH_2 =$$

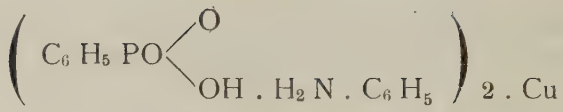
$$C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\OH\,.\,H_2\,.\,N\,.\,C_6H_5\,.\end{matrix}$$

Dieses Salz erwies sich als vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen aus Oxyphosphazobenzol und Wasser erhaltenen Körpern.

$$(C_6H_5PO\,.\,N\,.\,C_6H_5)_2 + 2\,H_2O =$$

$$2\,C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\OH\,H_2\end{matrix}\,.\,N\,.\,C_6H_5$$

Zur weiteren Identifizierung wurde das Kupfersalz beider Verbindungen dargestellt. Es wurde der Körper in ammonikalischem Wasser gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und die Lösung des so erhaltenen Ammoniumsalzes mit schwefelsaurer Kupferlösung versetzt. Sofort fiel ein hellblauer schwerer Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Auswaschen schwach bläulichen Schimmer behielt.



Eine Kupferbestimmung gab folgende Zahlen:

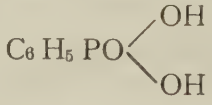
0,3410 g der Substanz ergaben 0,0453 g CuO, entsprechend einem Gehalte von 10,97 % Kupfer.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 11,34 %	Cu = 10,97 %

Analog wurde das p-Oxyphosphazotoluol

$$C_6H_5PON \cdot C_6H_4CH_3$$

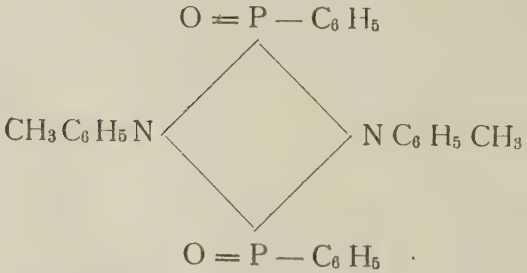
mit Wasser behandelt und auch hier das saure Toluidinsalz der Phenylphosphinsäure:



erhalten, das mit dem Einwirkungsprodukt von p-Toluidin auf die Phenylphosphinsäure identisch war.

Beide Körper schmelzen bei 208 °.

Para-Phenyloxyphosphazotoluol



Gleiche Moleküle staubtrockenes salzsaures Paratoluidin und Phenyloxychlorphosphin wurden in

einem Kolben mit wasserfreiem Xylol zu einer homogenen Masse angeschüttelt und ganz allmählich im Oelbade von 100 ° bis auf 200 ° erhitzt. Schon bei ca. 150 ° wurde der Kolbeninhalt fest, sodass die Reaktion beendet schien. Dies war aber nicht der Fall, sondern es hatte sich, jedenfalls durch plötzliche Spaltung des salzsauren Paratoluidins, in grosser Menge neben viel harzigem Produkte das Toluid der Phenylphosphorsäure gebildet. Es konnte aus diesem Gemische auch nach dem weiteren Erhitzen auf 200 ° keine Oxyphosphazoverbindung erhalten werden.

Um aus diesem Gemische das Toluid zu gewinnen, das Junker bereits durch Einwirkung von 4 Mol. Paratoluidin auf 1 Mol. Phenyloxychlorphosphin erhalten hatte

$$\left[4\,C_6H_4CH_3 \cdot NH_2 + C_6H_5PO\,Cl_2 = C_6H_5 \begin{matrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ PO \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl \right]$$

extrahierte ich das Reaktionsgemisch mit heissem Alkohol, worin sich das Toluid leicht löste. Der durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung erhaltene Körper wurde noch einigemale umkristallisiert und bildete kleine verfilzte Nadeln, die in grösserer Masse einen perlmutterähnlichen Glanz besitzen. Das Toluid ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 220 °.

Die Analyse ergab;

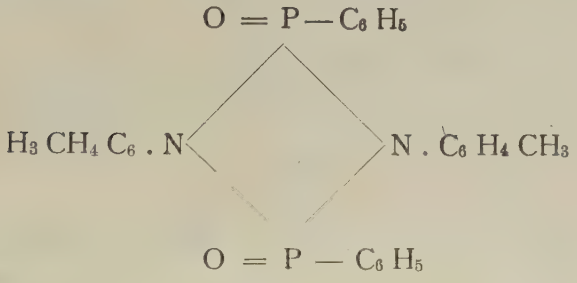
0,3166 g der Substanz ergaben 23,2 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 15 ° C., entsprechend 0,0269584 g Stickstoff oder 8,51 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,33 %	N = 8,51 %

Um nun das Paraphenyloxyphosphazotoluol $(C_6H_5PO \cdot NC_6H_4CH_3)_2$ zu erhalten, legte ich bei einem neuen Versuch besonders grossen Wert auf ein ganz allmähliches Erhitzen des Reaktionsgemisches und liess dem Erhitzen im Ölbade ein eintägiges Erwärmen auf dem Wasserbade vorangehen. Die Temperatur erhöhte ich am vierten Tage bis auf 200 °. Nach diesem Verfahren entstand die Oxyphosphazoverbindung in reichlicherer Ausbeute mit nur geringer Verunreinigung durch Harz. Das Gemisch wurde dann mit kaltem Benzol ausgewaschen, getrocknet und in heissem Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung fiel der Körper durch Zusatz von Äther aus.

Der nach dem obigen Verfahren erhaltene Körper bildet ein grauweisses mehr oder weniger deutlich kristallinisch aussehendes Pulver, das in Chloroform und Benzol in der Wärme und bei grösserem Überschusse des Lösungsmittels löslich, in Äther und Petroläther aber unlöslich ist. Alkohol und Methylalkohol lösen den Körper leicht unter Bildung von Estern. Desgleichen zersetzen den Körper Essigsäure und stärkere Alkalien, während kaltes Wasser ohne Einwirkung ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 380 ° C.

Die Konstitution ist, wie bei den anderen Oxyphosphazoverbindungen, eine ringförmige.



Die Analyse ergab:

0,3386 g der Substanz ergaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 1762 mm Barometerstand und 17 ° C, entsprechend 0,0199176 g Stickstoff oder 5,91 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,11 %	N = 5,91 %

Einwirkung von Anilin auf das Para-Phenyloxyphosphazotoluol.

In einem kleinen Rundkolben wurde obige Verbindung mit der doppelten Menge Anilin eine Stunde lang im Oelbade auf 130 ° erhitzt. Die gelbbraune klare Flüssigkeit wurde sodann in Wasser gegossen, die darin erstarrte glasige Masse fein zerrieben, und mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen zur Entfernung des überschüssigen Anilins. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde der getrocknete Körper in heissem Alkohol gelöst und dieser Lösung bis zur schwachen Trübung Wasser zugesetzt. Sofort schied sich der Körper in kleinen farblosen Nadeln ab.

Durch Anlagerung von Anilin ist hier das Anilid der Paratoluidinphenylphosphinsäure entstanden.

$$C_6H_5PON \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5PO\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Das Anilid ist ein weisses klein kristallinisches verfilztes Pulver, das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 204 °.

Die Analyse ergab:

0,2300 g der Substanz gaben 17,8 ccm Stickstoff, bei 760 mm Barometerstand und 16 ° C, entsprechend 0,020648 g Stickstoff oder 0,98 %.

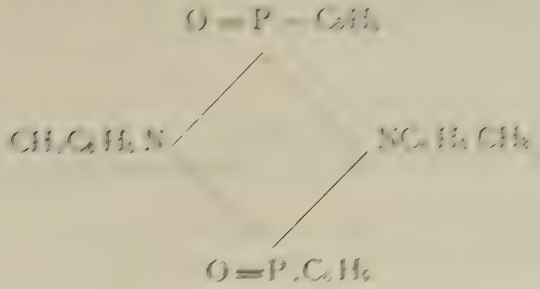
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69 %	N = 8,98 %

Ein Körper von der gleichen Zusammensetzung, der schon oben von mir beschrieben ist, wurde erhalten durch Einwirkung von Paratoluidin auf Oxyphosphazobenzol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5PON \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = C_6H_5PO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 200 °,

Ortho-Phenyloxyphosphazotoluol.



Nach dem bekannten Verfahren zur Darstellung der Oxyphosphazoverbindungen wurden gleiche Molekulargewichte salzsauren Orthotoluidin und Phenyloxychlorphosphin im Ölbade von 160° bis auf 200° erhitzt, nachdem ein mehrstündiges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade vorausgegangen war. Nach ungefähr 8 Tagen schied sich am Boden des Kolbens ein gelber derber Körper ab, der die Orthoverbindung des Phenyloxyphosphazotoluols darstellte. Die harten Stücke wurden zerrieben, mit Äther ausgewaschen und im heissen Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung, ebenso wie aus der Lösung in Benzol, wurde der Körper durch Zusatz von Äther als grauweisses kaum merklich krystallinisches Pulver erhalten. Den Lösungsmitteln gegenüber verhält sich diese Verbindung wie die anderen Oxyphosphazokörper. Der Schmelzpunkt liegt bei 291°.

Die Analyse ergab:

0,1891 g der Substanz gaben 9,4 ccm Stickstoff bei 772 mm Barometerstand und 15°, entsprechend 0,011126 g Stickstoff, oder 6,15 %

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,11 %	N = 6,18 %.

Einwirkung von Orthotoluidin auf Ortho-Phenyloxyphosphazotoluol.

In einem kleinen Rundkolben erhitzte ich Ortho-Phenyloxyphosphazotoluol mit überschüssigem Orthotoluidin eine Stunde lang auf 150 ° und goss die entstandene gelbbraune Lösung in salzsäurehaltiges Wasser, worin sie zu einer glasigen Masse erstarrte. Diese digerierte ich in fein zerriebenem Zustande zur Entfernung der freien Base einige Stunden mit verdünnter Salzsäure, filtrierte den Rückstand ab, trocknete ihn und löste in heissem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte ein Körper in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 174 °.

Der Körper hatte der Analyse nach die erwartete Zusammensetzung:

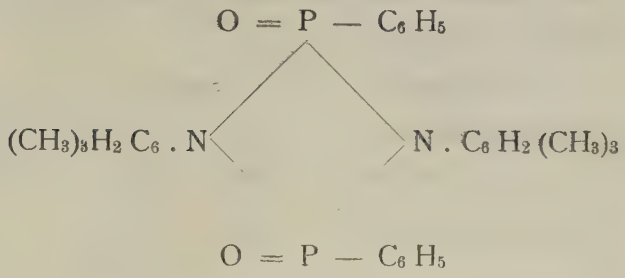
$$C_6H_5PO\begin{cases}NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\end{cases}$$

Die Analyse ergab:

0,2291 g der Substanz ergaben 16,2 ccm Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 15 ° C, entsprechend einem Gehalte an 0,0189378 g Stickstoff, oder 8,22 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,33 %	N = 8,22 %

Phenyloxyphosphazopseudocumol.



Dass von H. Werbeck[1] die Eigenschaft der Oxyphosphazoverbindungen, beim Umkristallisieren leicht Wasser aufzunehmen, nicht erkannt war, wurde bereits erwähnt. H. Werbeck hatte in jedem Falle, wo er Oxyphosphazoverbindungen erhalten zu haben glaubte, die betr. Säure erhalten; so auch hier bei dem Phenyloxyphosphazopseudocumol, für das er den Schmelzpunkt 194 ° angibt.

Zwecks Wiederholung dieses Versuches erhitzte ich je ein Molekül Phosphenyloxychlorid und salzsaures Pseudocumidin unter Zusatz von Xylol als Verteilungsmittel 3 Tage lang im Ölbade von 100 ° steigend bis auf 190 °. Die erhaltenen braunen Kristallkrusten reinigte ich durch zweimalige Kristallisation aus völlig trockenem Benzol und erhielt so die reine Oxyphosphazoverbindung vom genauen Schmelzpunkte 280 °, die sich im übrigen in Bezug auf Löslichkeit usw. genau wie die anderen Verbindungen verhielt.

Die Analyse ergab:

---

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1895.

0,3401 g der Substanz gaben 0,8680 g CO_2 und 0,197 g Wasser, entsprechend 69,60 % Kohlenstoff und 6,48 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,00 %	C = 69,60 %
H = 6,22 „	H = 6,48 „

Dieselbe Verbindung konnte auch aus dem Pseudocumidinderivat der Phenylphosphinsäure

$$C_6H_5PO\begin{cases}NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3\\ NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3\end{cases}$$

durch Destillation im Vakuum erhalten werden.

Es wurde zu diesem Zweck getrocknetes Phenyldipseudocumidin N-Phosphin vom Schmelzpunkte 173° der Destillation im Vakuum bei 20 mm Druck unterworfen und das zunächst übergehende Pseudocumidin in flüssigem Zustande abgegossen. Es destillierte sodann das reine Phenylphosphazopseudocumol über, welches nach dem Abwaschen mit trockenem Äther aus trockenem Benzol umkristallisiert wurde und den Schmelzpunkt 280 ° zeigte.

Die Analyse ergab:

0,2040 g der Substanz gaben 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 18 ° Temperatur, entsprechend 5,46 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,44 %	N = 5,46 %

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyloxyphosphazopseudocumol.

Analog der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxyphosphazobenzol wurde Phenyloxyphosphazopseudocumol mit einem Überschusse Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 140 ° erhitzt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde eine braune ölige Masse erhalten, die ich im heissen Wasser löste und mit Tierkohle behandelte. Aus dem eingedampften Filtrate kristallisierte ein Körper in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 164 °.

Wie bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Phenyloxyphosphazobenzol angegeben, hatte sich auch hier an den Oxyphosphazokörper Essigsäureanhydrid angelagert unter doppelter Ringsprengung.

$$(C_6H_5PON C_6H_2(CH_3)_3)_2 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$2\,C_6H_5PO.N(COCH_3)C_6H_2(CH_3)_3$$
$$\dot{O}COCH_3$$

Durch Behandeln mit Wasser wird dann die Gruppe $OCOCH_3$ durch OH ersetzt.

$$C_6H_5PON(COCH_3)C_6H_2(CH_3)_3 + H_2O$$
$$\dot{O}COCH_3$$

$$= C_6H_5PON(COCH_3)C_6H_2(CH_3)_3 + CH_3COOH$$
$$\dot{O}H$$

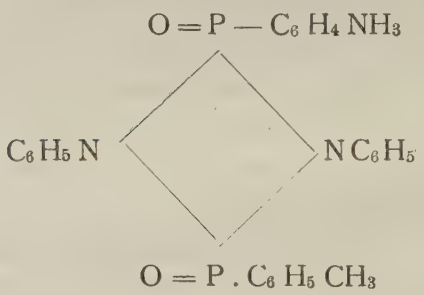
Die Analyse ergab:

0,2130 g Substanz gaben 7,4 ccm feuchten

Stickstoff bei 7,56 mm Barometerstand und 16 ° Temperatur entsprechend einem Gehalte an 4,009 % Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,04 %	N = 4,009 %

Tolyloxyphosphazobenzol.



Diese Verbindung ist schon früher von Rehse durch Erhitzen von Tolyloxychlorphosphin mit salzsaurem Anilin dargestellt und genau untersucht. Sie wurde von mir auch durch Destillation von Tolylphosphinsäuredianilid im Vakuum erhalten. Das so dargestellte Tolyloxyphosphazobenzol schmolz aber bei 280°, während das von Rehse erhaltene einen Schmelzpunkt von 273 ° zeigte, Überhaupt wurde es mehrfach festgestellt, dass die durch Destillation erhaltenen Oxyphosphazoverbindungen einige Grade höher schmolzen.

Die Analyse ergab:

0,4010 g Substanz gaben 0,9950 g CO_2 und 0,2110 g Wasser, entsprechend einem Gehalte an 67,65 Kohlenstoff und 5,898 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,12 %	C = 67,65 %
H = 5,252 „	H = 5,898 „

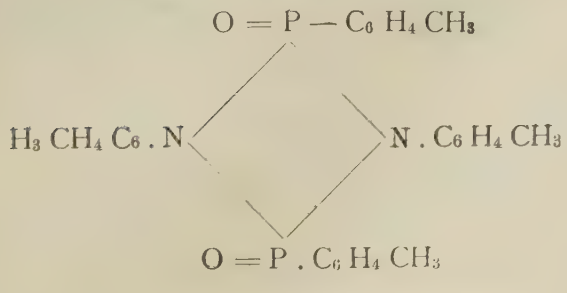
Ein Versuch im Reagenzglase zeigte, dass Oxyphosphazoverbindungen beim Erhitzen an der Luft unter Abspaltung von geringer Menge Anilin sublimieren. Es wurde daher, um zu zeigen, dass die Destillation ohne Zersetzung stattfindet, das sehr beständige Tolyloxyphosphazobenzol im Vakuum bei 15—20 mm Druck der Destillation unterworfen, wobei das Tolyloxyphosphazobenzol zuerst schmolz und dann unzersetzt überdestillierte.

Die Analyse ergab:

0,1018 g der destillierten Substanz gaben 0,2533 g CO_2 und 0,0550 g Wasser entsprechend 67,86 % Kohlenstoff und 5,49 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,12 %	C = 67,86 %
H = 5,25 „	H = 5,49 „

Para-Oxyphosphazotoluol.



Auch diese Verbindung wurde aus dem p-Toluid der p-Tolylphosphinsäure

$$CH_3\,C_6\,H_4\,.\,PO\begin{cases}NH\,.\,C_6\,H_4\,.\,CH_3\\NH\,.\,C_6\,H_4\,.\,CH_3\end{cases}$$

durch Destillation im Vakuum bei 20 mm Druck erhalten. Die zuerst übergehenden Anteile wurden als Paratoluidin charakterisiert. Das so gewonnene Para-Oxyphosphazotoluol hatte den Schmelzpunkt 312° und erwies sich mit dem von Rehse dargestellten identisch.

Die Analyse ergab:

0,397 g der Substanz ergaben 0,998 g CO_2 und 0,231 g H_2O entsprechend 68,56 % Kohlenstoff und 6,523 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,13 %	C = 68,56 %
H = 6,001 „	H = 6,523 „

Einwirkung von Natronlauge auf Tolyloxyphosphazobenzol.

Rehse[1] hatte durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Tolyloxyphosphazobenzol halbe Ringsprengung durch Aufnahme eines Moleküles Wasser auf 2 Moleküle $C_6\,H_4\,CH_3\,PO{-}N\,C_6\,H_5$ nachzuweisen geglaubt.

Einige von mir angestellte Versuche ergaben jedoch das Resultat, dass alle Oxyphosphazoverbindungen durch Kochen mit Natronlauge zunächst in

1) Inaug.-Dissertation, Rostock 1898.

die Säure und bei längerem Stehen unter Wasser in das saure Anilinsalz der betreffenden Phosphinsäure übergehen.

Tolyloxyphosphazobenzol wurde durch Kochen in stark verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat unter sorgfältiger Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene rein weisse Niederschlag wurde sofort an der Saugpumpe abgesogen und getrocknet. In jedem Falle resultierte so ein weisses amorphes Pulver, dass nie einen glatten Schmelzpunkt hatte.

Der Körper zeigte auch genau dieselben Eigenschaften wie die bereits beschriebene Anilinphenylphosphinsäure; beim längeren Liegen unter Wasser verschwand er in der Lösung un des schied sich nach 1—2 Tagen das saure Anilinsalz der Tolylphosphinsäure wieder ab.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

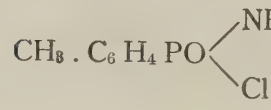
1) 0,3311 g der Substanz gaben 0,7580 g CO_2 und 0,1780 g Wasser, entsprechend einem Gehalte an 62,44 % Kohlenstoff und 6,001 % Wasserstoff.

2) 0,271 g der Substanz gaben 13,4 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 19° Temperatur entsprechend 5,67 % Stickstoff.

Berechnet auf:	Gefunden:
$CH_3\,C_6H_4PO\begin{cases} NH\,.\,C_6H_5 \\ OH = \end{cases}$	
C = 63,15 %	C = 62,44 %
H = 5,66 „	H = 6,001 „
N = 5,67 „	N = 5,97 „

Um festzustellen, ob sich die Oxyphosphazoverbindungen auch aus den Aryloxychlorphosphinen der aromatischen Amine unter Abspaltung von Salzsäure bildeten, wurde das

Anilidotolyloxychlorphosphin.



dargestellt.

Ein Molekül Tolyloxychlorphosphin und ein Molekül salzsaures Anilin wurden in einem trockenen Kölbchen, das mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehen war, im Ölbade so lange auf 150 ° erhitzt, bis der Kolbeninhalt eine vollkommen gleichmässig dickflüssige Masse bildete. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt zu einer strahlig kristallinischen Masse, die zweimal zunächst mit eiskaltem wasserfreiem Äther ausgezogen wurde.

Dann wurde zweimal ebenfalls mit wasserfreiem Äther je eine Viertelstunde lang unter Erwärmen am Rückflusskühler extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers des zweiten Auszuges hinterblieb ein hellgelbes Öl, das bald kristallinisch wurde. Diese Kristalle wurden schnell mit wenig wasserfreiem Äther abgewaschen, abfiltriert und direkt auf dem Filter im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Der Schmelzpunkt war unscharf; bei 100 ° erweichte der Körper, zersetzte sich dann aber allmählich unter Schäumen.

Aus dem kalten Ätherauszuge hatte sich nach mehrstündigem Stehen am Boden des Kolbens eine harte Kristallkruste abgeschieden, die nach dem Abgiessen des Äthers fein zerrieben und wie oben getrocknet wurde.

Chlorbestimmung des aus warmem Äther erhaltenen Chlorides.

1) 0,3624 g der Substanz gaben 0,1800 g Ag Cl entsprechend einem Gehalte an 12,28 % Chlor.

2) 0,2728 g der Substanz gaben 0,1313 g Ag Cl entsprechend einem Gehalte an 11,90 % Chlor.

Chlorbestimmung des aus kaltem Äther erhaltenen Chlorides.

1) 0,3028 g der Substanz gaben 0,1652 g Ag Cl entsprechend einem Gehalte an 13,49 % Chlor.

2) 0,2120 g der Substanz gaben 0,1135 g Ag Cl entsprechend 13,24 % Chlor.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1961 g der Substanz gaben 0,4182 g CO_2 und 0,0807 g Wasser entsprechend 58,16 % Kohlenstoff und 4,60 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,38 %	Cl = 12,28 %
	11,90 „
	13,49 „
	13,24 „
C = 58,51 „	C = 58,16 „
H = 4,91 „	H = 4,60 „

Es war also der aus dem kalten Aetherauszuge erhaltene Körper das reine Anilidotolyloxychlorphosphin. Eine Destillation im luftverdünnten Raum ergab unter Abspaltung von Salzsäure ein Destillat, das niedriger als das Phenyloxyphosphazotoluol schmolz, so dass diese Methode sich nicht so gut zur Darstellung reiner Oxyphosphazoverbindungen eignet, wie die Destillation der Anilide.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Bernhard Franz Wilhelm von Gaza bin geboren am 6. Mai 1881 zu Koserow, Kreis Usedom-Wollin, als ältester Sohn des jetzigen Pastors em. von Gaza und seiner bereits verstorbenen Frau Minna von Gaza geb. Holz. Ich besuchte das Gymnasium zu Greifswald und wandte mich mit meinem 17. Lebensjahre dem pharmazeutischen Berufe zu, studierte in Darmstadt und Greifswald, woselbst ich das pharmazeutische Staatsexamen bestand. Nach dem Staatsexamen studierte ich in Braunschweig und bestand hier das chemische Verbandsexamen. Sodann ging ich nach Rostock, um hier Nahrungsmittelchemie zu studieren und zu promovieren. Meiner Militärpflicht genügte ich im Jahre 1904/05 in Mainz und wurde nach den vorgeschriebenen Uebungen zum Reserveoffizier befördert.